



(2000円)

特許庁長官

特許 願
昭和 49 年 9 月 27 日
斎藤 英雄 殿

発明の名称

改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法

発明者

三重県四日市市川尻町 1000 番地
油化パーデイツシエ株式会社内
ア 正 和
ク 居

特許出願人

三重県四日市市川尻町 1000 番地
油化パーデイツシエ株式会社

代表者 黒川

代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号
〔電話東京 (211) 2321 大代社〕

4230 弁理士 猪 股 清
(ほか 2 名)

49-110467

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-37980

④ 公開日 昭 51. (1976) 3 30

② 特願昭 49-110467

③ 出願日 昭 49. (1974) 9 27

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号

6779 45

7342.45

7311 37

⑤ 日本分類

260B311

260A103

260H501.22

⑤ Int. Cl.³

C08F 12/08

C08F 2/44

C08F 2/18A

C08J 9/20

明 細 書

発明の名称 改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法

特許請求の範囲

スチレンモノマーを懸濁重合させ、その際生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当り、スチレンモノマー 100 重量部に対して 10～100 重量部のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で懸濁重合の少なくとも初期を実施することを特徴とする、改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法。

発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

本発明は、弾性および緩衝性の優れた発泡体を提供する発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、ポリエチレ

ンで変性した発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。

一般に、ポリスチレン発泡体の成形はブタン、ペンタン等の発泡剤を含有する発泡性ポリスチレン粒子をスチームで加熱し予圧発泡させた後に、熟成工程を経て、樹脂は閉鎖しうるが、スチーム等の加熱用流体は密閉されない金型に充填し、スチームで加熱して発泡成形される。

しかし、このポリスチレン発泡体は繰り返しの外部応力に対し歪の回復力が弱くて形状が変形するという弾性密度が弱い欠点がある。

一方、低密度ポリエチレンの発泡体は、弾性が高く繰り返しの応力に対しても歪の回復力が大きい利点を有するが、型発泡成形は板状の簡単な形状のものしか成形できず、複雑な形状の発泡体を得るには、押出発泡成形或いは、型発泡成形された低密度の発泡体を切断、接合、成形等の工作が必要であり、得られる製品が高価になる為、余り実用的でないという欠点がある。

近時、水蒸気加熱発泡成形可能な発泡性ポリエチレン粒子が開発されたが、かかるものは発泡時にガスの拡散が速いため成形条件の設定が難しく、広く成形できる迄には到っていない。

単にポリスチレン発泡体の弾性を回復するのみであるなら、予備発泡ポリスチレン粒子とポリエチレンに発泡剤を含浸させて予備発泡した粒子をブレンドして型発泡成形することも考えられるが、かかる成形法は、後の比較例で示すように異種のビーズ同志の融着が悪く、実用的な発泡成型品を製造することができない。

〔I〕 発明の概要

本発明は、従来のかかる欠点を考慮してなされたものであって、弾性及び緩衝性の優れた発泡体を与える水蒸気加熱型発泡成形可能な改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法を提供するものである。

すなわち、本発明による改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法は、スチレンモノマーを懸濁重合させ、その融生成ポリスチレンの軟化点より

低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当り、スチレンモノマー 100 重量部に対して 10~100 重量部のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で懸濁重合の少なくとも初期を実施することを特徴とするものである。

スチレンモノマーを懸濁重合させ、その融生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造する方法は発泡性ポリスチレン粒子の製造法の一つとして公知であるが、本発明はこの懸濁重合系に限定された量のポリエチレン（粉〜粒体）を存在させかつこの懸濁重合を共存ポリエチレンが軟化する温度で行なうことによって、従来技術では両立し難かった発泡ポリスチレンの長所と発泡ポリエチレンの長所とを組み合わせることに成功したものである。

従って、本発明の実施により得られた改質発

泡性ポリスチレン粒子は、次の利点を有する。

- (1) 複雑な形状でも所望な形状の発泡体を得られる。
- (2) 弾性、緩衝性の優れた発泡体を得られる。
- (3) 後工程を経ずして、染色されたポリエチレンを含む改質発泡性ポリスチレンビーズが得られる。
- (4) 従来のポリスチレンの型発泡成形技術がそのまま利用できるので新たな設備投資をする必要がない。
- (5) ポリエチレンがスチレンモノマーで染色されるので、ポリスチレンとポリエチレンとの親和性が向上している。

なお、本発明では発泡剤は懸濁重合時に存在させるが、この発泡剤含浸手段は生成した発泡性粒子が発泡性のポリエチレン、ポリスチレン、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体（詳細後記）粒子からなるにも係らず、発泡剤が均一に含有されることから好ましいものである。

〔II〕 発明の具体的説明

1. スチレンモノマー

上記のように、スチレンモノマーの懸濁重合によって発泡性ポリスチレン粒子を製造することは公知であり、本発明の趣旨に反しない限り、この公知技術を利用することができる。

従って、「スチレンモノマー」としては、スチレンの外にその核および（または）側鎖に換スチレンと例えばクロルスチレン類、ビニルトルエン類、 α -メチルスチレン等を単独またはこれらの混合物あるいは共重合可能な少量の他の単量体たとえばアクリロニトリル、メタクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数 1~4 程度）、アクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数 1~4 程度）、マレイン酸モノないしジアルキル（アルキル部分炭素数 1~4 程度）、ジビニルベンゼン、エチレングリコールのモノないしジアクリル酸ないしタクリル酸エステル、その他の混合物、が使用される。

特開昭51-37980 (3)

2. ポリエチレン

本発明で用いられる「ポリエチレン」としては、高圧ポリエチレン、中低圧ポリエチレン、等のホモ重合体、或いはエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン主体の共重合体を使用される。これらのもの単独或いは二種以上混合して使用してもよい。

一般に、密度が $0.91\sim0.94\text{g/cm}^3$ でメルトインデックス(MI)が $0.5\sim20\text{g/10分}$ のポリエチレンが好ましい。何故ならば該ポリエチレンはポリスチレン発泡体の弾性及び緩衝性の改良効果が最も顕著であり、かつまた上記樹脂の密度及びメルトインデックスを有するポリエチレンは、商業的に容易に入手出来るためである。更に密度が 0.94g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合、剛性が高くなって、弾性の向上があまり期待されないとともに、MIが 20g/10分 以上のものを用いると発泡体のセルが大きくなり、強度が低下する虞いがある。

100重量部、好ましくは20~70重量部、である。10重量部未満では所期の弾性および弾性回復を示さないし、100重量部を越えれば水蒸気成形時に粒子間の十分な融着が得られないからである。

3. 発泡剤

この種技術において使用される発泡剤は、よく知られているように、常温で液体のまたは加圧下で液化する常態気体の化合物であって前記スチレンモノマーからのポリスチレンを溶融しないかあるいは高々膨潤させるだけのものであり、しかもその沸点がポリスチレンの軟化点以下のもの、である。本発明では懸濁重合系にポリエチレンを存在させるのであるから、この発泡剤は使用ポリエチレンをも溶解しないかあるいは高々膨潤させるだけのものであることならびにその沸点が使用ポリエチレンの軟化点以下のものであること、が望ましい。

このような発泡剤の具体例のいくつかを挙げれば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘ

ル。

ポリエチレンは本発明に従ってスチレンモノマーの懸濁重合系に存在させるものであり、しかもかつそれ自身が発泡性を有するようになるかあるいは(および)ポリエチレン中にスチレンモノマーが含まれるのが容易となるようにするため、比較的小さな粒度のものであることが好ましい。一般に、平均粒度が $0.05\sim3\mu\text{m}$ 程度のパウダーまたはペレットであることが好ましい。粒度が過度に大きいと、重合時の分散が困難なばかりでなく、重合時においてスチレンモノマーがポリエチレンに含浸する速度が遅くなって反応時間が長くなる欠点があるが、粒度が、例えば $4\sim8\mu\text{m}$ と大きいポリエチレンを使用した場合は、ポリエチレンがスチレンモノマーにより膨潤に要する時間を長くし、また、得られた発泡性樹脂塊を粉砕すればよいから、ポリエチレンの粒度は本発明において必ずしも臨界的ではない。

スチレンモノマーに対するポリエチレンの添加量は、スチレンモノマー100重量部に対して10~

ブタン等の脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素、ジメチルクロリド、ジクロルジフルオルメタン等のハロゲン化炭化水素、その他の一種または混合物、がある。

4. 懸濁重合

ポリエチレンが共存しているという点および重合温度についての注意を除けば、本発明での懸濁重合および発泡剤の導入は従来の発泡性ポリスチレン粒子製造に採用しうるものと本質的には変わらない。

懸濁重合は一般に水性系で行なわれ、スチレンモノマーの油滴およびポリエチレンを水性相中に分散させるためポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等の水溶性高分子物質やリン酸カルシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物質等の懸濁安定剤を使用するのがふつうである。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-ブチルパーベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過氧化物やア

ソビスイソブチロニトリル等のフソ化合物等が用いられ、減圧ないし加圧下に、スチレンモノマーの事実上全量が重合するまで重合を継続するのがふつうである。発泡剤は、生成粒子中の含量が2〜10重量%程度となるように供給するのがふつうである。また、製品である改質発泡性ポリスチレン粒子を成形する際の予備発泡時の膨脹速度を安定化するために、トルエン、キシレン、酢酸エチル、テトラクロルエチレン等の可塑剤物質を必要により加えてもよい。

本発明による懸濁重合は、共存するポリエチレンが軟化する温度で行なり。ポリエチレンの軟化温度またはそれよりいくらか高い温度が好適である。ポリエチレンの軟化温度より過度に高い温度では、使用ポリエチレンパウダーないしペレットの融解防止するための手段（たとえば、有効な攪拌の実施等）が必要となる。懸濁重合中は温度を一定に維持する。必要なら、攪拌をつづけた状態で更に温度を上げてスチレンモノマーの重合の速度を早めてもよい。

ばかりでなく、一部ポリエチレンにもグラフト重合する。従って、得られた製品は、ポリエチレン、ポリエチレン-ポリスチレンの共重合体（グラフト物も含む）、及びポリスチレンからなる均質に分散された組成物となる。

ポリエチレン-ポリスチレンの共重合体或はグラフト物はポリスチレンとも、ポリエチレンとも相溶性があるので、本発明の実施により得られた発泡性ビーズを用いて発泡成形したものは、ビーズ間の融着も良好である。但し発泡ポリスチレン粒子のみを用いた場合に比較し、融着度が多少若干劣るが、実用的に問題となるものではない。なお、ここでいう融着度とは、発泡粒子が軟化して、粒子表面が互に融着した程度を、試験片を折って、その断面を観察し、目視判定して数値化したものである。

0%とは、試験片の破断がすべて粒子の表面割離による場合である。100%とは、表面割離は全くなく、粒子の融解破断の場合である。

特開 昭51-37980 (4)

本発明での懸濁重合においては、予じめ反応開始剤が分解しない温度でしかもポリエチレンが軟化する温度に系を加熱し、ポリエチレンにスチレンモノマー及び発泡剤を含浸させてから、系の温度を更に上げて重合を開始するのが、発泡性ポリスチレン-ポリエチレン共重合体（詳細後記）粒子の生成が多量であり好ましい。スチレンモノマーが十分の場合は、ポリエチレンに予じめスチレンモノマーを含浸させたのちに重合させるとポリエチレンが、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体に変化する割合は80〜95%と高いものである。

5. 製品

本発明による改質発泡性ポリスチレン粒子は、発泡性ポリスチレン粒子と懸濁重合系に共存させたポリエチレンとから本質的になる。

しかし、製品中のポリエチレンは必ずしも懸濁重合前のポリエチレンと同じではない。すなわち、本発明のスチレンモノマーを重合する過程に於てスチレンモノマーは重合してポリスチレンとなる

6. 実施例

以下の実施例において、数値係数および弾性回復率は次の内容を持つものである。

試料：縦 100 % × 横 200 % × 厚さ 23 % の発泡成形体

試験機：数値材料用落下型試験機

(吉田機械株式会社 CST-180 型)

測定条件：

落下荷重 16 Kg

落下高さ 50 cm

$$\text{数値係数} = \frac{G}{H} \times T$$

G：最大許容加速度

T：試料の厚さ (cm)

H：落下高さ (cm)

$$\text{弾性回復率} = \frac{T_1}{T_0} \times 100 (\%)$$

T₀：試料の厚さ

T₁：落下衝撃後の厚さ

実施例 1

この実施例は、ポリエチレンを重合時に添加す

ることの効果を説明するものである。

耐圧の攪拌容器中で、下記の組成の混合物を攪拌しながら70℃で4時間加熱して、ポリエチレンを軟化させた状態で、スチレンモノマーおよびn-ペンテンをポリエチレン中に含浸させた。

	重量部
スチレンモノマー	100
水	250
ピロリン酸ナトリウム	0.1
ポリビニルピロリドン	1.0
ディキュミルパーオキサイド	0.5
n-ペンテン	10
低密度ポリエチレンパウダー	40

(三菱油化株式会社「ユカロン EH30」)

密度=0.920、MIZD、

(平均粒径 0.3mm)

次いで、120℃で10時間加熱して、スチレンモノマーを重合させた。

得られた小球を冷却後、水相から分離、水洗、乾燥した。発泡剤は、粒子中に5重量%含有さ

特開 昭51-37980 (5)

れていた。

部分けして粒径0.8~1.3mmの小球を20g/2の見掛け重量になるまで水蒸気流中で予備発泡させ、次いで、時間室温で放置して乾燥させた。

次いで、これを有孔壁から成る寸法200mm×100mm×50mmの型内に均しく、かつ一杯になるまで入れた。

1.0kg/cm²の100℃の水蒸気を用いて、外部より型の孔を通して30秒間加熱した。

続いて、型を冷却し、粒子が凝集した泡状物質ブロックを得た。

物性値は、下表に示す通りであった。

比較例1

常法で重合した発泡性ポリスチレンビーズから得た発泡ブロックを作成して、実施例のものと比較した。

物性値は、下表に示す通りであった。

項 目	実施例1	比較例1
見掛け密度 (g/g)	20.5	20.2
粒子の融解度 (-)	98	100
減衝係数 / 回落下目	3.4	4.1
5回 "	3.6	5.2
弾性回復率 (%)		
1回落下目	95	94
5回 "	93	86

実施例2

この実施例は、ポリエチレンの過性添加量について説明するものである。

実施例1において、添加するポリエチレンの量を5~150部の範囲で変更して、同様なサンプルを得た。

得られたビーズを0.5kg/cm²の水蒸気流中で30秒間予備発泡させて見掛け重量を求めた。次いで室温で5時間放置後、実施例1と同様に水蒸気成形し、その物性を測定して下級の通りの結果を得た。

項 目	スチレン/100発泡剤に対するポリエチレン添加量(重量部)									
	5	10	20	50	70	100	120	150	1	1
見掛け密度 (g/g)	20.3	20.3	20.3	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	1	1
粒子の融解度	100	100	100	98	95	90	60	33	95	94
減衝係数 / 回落下目	4.0	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.3	3.3	95	94
5回 "	5.1	4.0	4.0	3.8	3.7	3.6	3.5	3.5	93	93
弾性回復率 (%)										
1回落下目	94	94	94	95	95	95	95	95	95	95
5回 "	87	92	92	92	93	93	93	93	93	93

比較例 2

実施例 1 で用いた低密度ポリエチレンの平均粒径 0.5~1.3% のものに n -ヘプタンを 6.3% 含浸させて予備発泡させ、常法により再度 n -ヘプタンを含浸後、別につくった予備発泡ポリスチレンビーズ 100 部に対して 40 部とするように予備発泡ポリスチレンビーズと混合して、水蒸気成形した。

ポリエチレン粒子とポリスチレン粒子との懸濁が得られず、板状のサンプルは得られなかった。

実施例 3

この実施例は生成物中にポリスチレン-ポリエチレン共重合体が存在することを説明するものである。

実施例 1 で得られた本発明の改質発泡性ポリスチレンビーズと比較例 2 に開示されるブレンド物とを、それぞれ、キシレンで沸点抽出したところ、本発明のビーズは、36 重量% の抽出液があったが、比較例 2 のブレンド物のそれは、0.1 重量% 以下であった。

特開 昭51-37980 (6)

ポリスチレンも沸騰キシレンに溶解するから、
実施例 1 の製品の抽出液はこの両者の何れでもないことを示し、またこのキシレン抽出液を赤外分析した結果、ポリエチレンおよびポリスチレンに特有な吸収があった。

このことから、本発明の製造において、スチレンモノマーの重合の際にスチレンモノマーがポリエチレンと、共重合あるいはグラフト重合して、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体を与えるものと判断される。抽出液 26% という値から、ポリエチレンの含量 90% 以上は、スチレンにより変性されたものと判断される。

出願人代理人 堀 股 清

添附書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

三 重 県 四 日 市 市 川 尻 町 1000 番 地

油 化 バ ー デ イ ツ シ ン 株 式 会 社 内

出 張 所

代 理 人 (特 許 審 判 第 100)

東 京 都 千 代 田 区 丸 の内 三 丁 目 2 番 3 号

3202 弁 理 士 佐 藤 勇 吉

同 所 同 小 野 寺 健 雄

6707 同 同 同

同 所 同 同 同